








PROTON CONDUCTING ELECTROLYTE MEMBRANE FOR USE IN HIGH TEMPERATURES AND THE USE THEREOF IN FUEL CELLS**Publication number:** WO03074596**Publication date:** 2003-09-12**Inventor:** UENSAL OEMER (DE); KIEFER JOACHIM (DE)**Applicant:** CELANESE VENTURES GMBH (DE); UENSAL OEMER (DE); KIEFER JOACHIM (DE)**Classification:****- international:** *C08J5/22; H01M4/88; H01M8/10; H01M4/86; H01M4/92; C08J5/20; H01M4/88; H01M8/10; H01M4/86; H01M4/90; (IPC1-7): C08J5/22; C08K5/5317***- european:** H01M8/10E2; C08J5/22B2; H01M4/88**Application number:** WO2003EP02399 20030304**Priority number(s):** DE20021009419 20020305**Also published as:** EP1483314 (A1)
 US2005084727 (A1)
 EP1483314 (A0)
 DE10209419 (A1)
 CN1649944 (A)

more >>

Cited documents: US2001038937
 US5643968**Report a data error here****Abstract of WO03074596**

The invention relates to a proton-conducting electrolyte membrane obtained by means of a method comprising the following steps A) swelling a polymer film with a liquid containing a phosphonic acid containing vinyl and B) polymerisation of the phosphonic acid containing vinyl present in the liquid introduced in step A). The inventive membrane can be applied in a varied manner on account of the excellent chemical and thermal properties thereof and is particularly suitable for use as a polymer-electrolyte-membrane (PEM) in the PEM-fuel cells.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074596 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 5/22**, [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). **KIEFER**,
C08K 5/5317 Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02399 (74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 2003 (04.03.2003) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 09 419.5 5. März 2002 (05.03.2002) DE
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CELANESE VENTURES GMBH** [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **UENSAL, Oemer**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROTON CONDUCTING ELECTROLYTE MEMBRANE FOR USE IN HIGH TEMPERATURES AND THE USE
THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE ELEKTROLYTMEMBRAN FÜR HOCHTEMPERATURANWENDUNGEN UND
DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a proton-conducting electrolyte membrane obtained by means of a method comprising the
following steps A) swelling a polymer film with a liquid containing a phosphonic acid containing vinyl and B) polymerisation of
the phosphonic acid containing vinyl present in the liquid introduced in step A). The inventive membrane can be applied in a varied
manner on account of the excellent chemical and thermal properties thereof and is particularly suitable for use as a polymer-elec-
trolyte-membrane (PEM) in the PEM-fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Ver-
fahren umfassend die Schritte A) Quellen einer Polymerfolie mit einer Vinylhaltigen Phosphonsäure umfassenden Flüssigkeit und
B) Polymerisation der in Schritt A) eingebrachten Flüssigkeit vorhandenen Vinylhaltigen Phosphonsäure. Eine erfindungsgemäße
Membran kann aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet
sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

WO 03/074596 A1

Beschreibung

Protonenleitende Elektrolytmembran für Hochtemperaturanwendungen und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Elektrolytmembran für Hochtemperaturanwendungen auf Basis von Polyvinylphosphonsäure, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymermembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst, welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche

Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventielle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschermembranen aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben.

Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorosulfonsäurepolymer Nafion® (US 3692569). Dieses Polymer kann wie in US 4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch erhalten durch Füllen eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US 5635041).

Eine weitere perfluorinierte Kationenaustauschermembran kann wie in US 5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomen bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US 5834523 beschrieben.

US6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

5 Eine weitere Klasse von teilfluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfropfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird, wie in EP667983 oder DE19844645 beschrieben, an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfropfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Gleich-
10 zeitig mit der Pfropfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE4219077, EP96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE19527435) bekannt.

15 Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

20 Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem
25 hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind beschrieben.

30 Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

35 Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt

WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymermembranen wird die - zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit – eingesetzte Mineralsäure (meist konzentrierte Phosphorsäure) entweder nach der Formgebung eingesetzt oder alternativ dazu die basische Polymermembran direkt aus Polyphosphorsäure wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117686.4, Nr. 10144815.5 und Nr. 10117687.2 hergestellt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure, respektive Polyphosphorsäure. Die Polymermembran erfüllt dabei weitere wesentliche Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthaus Mechanismus transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen <100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200°C können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem einen entscheidenden Nachteil auf. So liegt Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure als Elektrolyt vor, die durch ionische Wechselwirkungen nicht permanent an das basische Polymer gebunden ist und durch Wasser ausgewaschen werden kann. Wasser wird wie oben beschrieben bei der elektrochemischen Reaktion an der Kathode gebildet. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C so wird das Wasser zum Grossteil als Dampf durch die Gasdiffusionselektrode abgeführt und der Säureverlust ist sehr gering. Fällt die Betriebstemperatur jedoch unter 100°C, z.B. beim An- und Abfahren der Zelle oder in Teillastbetrieb wenn eine hohe Stromausbeute angestrebt wird, so kondensiert das gebildete Wasser und kann zu einem verstärkten Auswaschen des Elektrolyten, hochkonzentrierte Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure, führen. Dies kann bei der vorstehend beschriebenen Fahrweise der Brennstoffzelle zu einem stetigen Verlust der Leitfähigkeit und Zellleistung führen, welche die Lebensdauer der Brennstoffzelle vermindern kann.

Weiterhin können die bekannten mit Phosphorsäure dotierten Membranen nicht in der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) eingesetzt werden. Derartige Zellen sind jedoch von besonderem Interesse, da ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff eingesetzt wird. Wird eine bekannte Membran auf Basis von

Phosphorsäure verwendet, so versagt die Brennstoffzelle nach einer recht kurzen Zeit.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, bei der ein Auswaschen des Elektrolyten verhindert wird. Insbesondere soll so die Betriebstemperatur von $<0^{\circ}\text{C}$ bis auf 200°C ausgeweitet werden können und das System keine Befeuchtung benötigen. Eine Brennstoffzelle enthaltend eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran soll sich eignen für reinen Wasserstoff sowie für zahlreiche kohlenstoffhaltige Brennstoffe
10 insbesondere Erdgas, Benzin, Methanol und Biomasse. Hierbei sollte die Membran eine möglichst hohe Aktivität der Brennstoffe ermöglichen. Insbesondere die Methanolveroxydation sollte gegenüber bekannten Membranen besonders hoch sein.

15 Des weiteren soll eine erfindungsgemäße Membran kostengünstig und einfach hergestellt werden können. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt werden.

20 Des weiteren sollte eine Polymerelektrolytmembran geschaffen werden, die eine hohe mechanische Stabilität, beispielsweise einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit, ein geringes Kriechen und eine hohe Bruchzähigkeit aufweist.

25 Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Membran zur Verfügung zu stellen, die auch im Betrieb eine geringe Durchlässigkeit gegen die verschiedensten Brennstoffe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol aufweist, wobei diese Membran auch eine geringe Sauerstoffpermeabilität zeigen sollte.

30 Gelöst werden diese Aufgaben durch die Herstellung einer Vinylhaltigen Phosphonsäure umfassenden Flüssigkeit und ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran durch Quellen eines Filmes aus einem Polymer in dieser Flüssigkeit, und anschließende Polymerisation zu einer Polyvinylphosphonsäure.
35 Bedingt durch die hohe Konzentration an Vinylphosphonsäurepolymer, seine hohe Kettenflexibilität und die hohe Säurestärke der Polyvinylphosphonsäure beruht die Leitfähigkeit auf dem Grotthuss-Mechanismus und das System benötigt somit keine zusätzliche Befeuchtung. Die Polyvinylphosphonsäure, die durch reaktive Gruppen auch vernetzt werden kann, bildet mit dem hochtemperaturstabilen Polymeren ein

interpenetrierendes Netzwerk. Daher wird die Auswaschung des Elektrolyten durch gebildetes Produktwasser oder im Falle einer DMBZ durch den wässrigen Brennstoff deutlich vermindert. Eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran besitzt eine sehr geringe Methanolpermeabilität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in einer DMBZ. Somit ist ein dauerhafter Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer Vielzahl von Brennstoffen wie Wasserstoff, Erdgas, Benzin, Methanol oder Biomasse möglich. Hierbei ermöglichen die Membranen eine besonders hohe Aktivität dieser Brennstoffe. Bedingt durch die hohen Temperaturen kann die Methanoloxidation hierbei mit hoher Aktivität erfolgen. In einer besonderen Ausführungsform eignen sich diese Membranen für den Betrieb in einer sogenannten dampfförmigen DMBZ, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C.

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C nimmt Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark ab. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise kann der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen oberhalb 120°C größer als 5000 ppm sein, ohne dass die katalytische Wirkung des Pt-Katalysators drastisch reduziert wird. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Des weiteren kann eine Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattet ist, auch bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 80°C betrieben werden, ohne dass hierdurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt wird.

Darüber hinaus zeigen Membranen der vorliegenden Erfindung eine hohe mechanische Stabilität, insbesondere einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit, ein geringes Kriechen und eine hohe Bruchzähigkeit. Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine stabile protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Quellen einer Polymerfolie mit einer Vinylhaltigen Phosphonsäure umfassenden Flüssigkeit und
- B) Polymerisation der in Schritt A) eingebrachten Flüssigkeit vorhandenen Vinylhaltigen Phosphonsäure.

Bei der in Schritt A) eingesetzten Polymerfolie handelt es sich um eine Folie die eine Quellung von mindestens 3 % in der Vinylphosphonsäurehaltigen Flüssigkeit aufweist. Als Quellung wird eine Gewichtszunahme der Folie von mindestens 3 Gew.-% verstanden. Bevorzugt beträgt die Quellung mindestens 5 %, besonders bevorzugt mindestens 10%.

Bestimmung der Quellung Q wird gravimetrisch bestimmt aus der Masse des Filmes vor der Quellung m_0 und der Masse des Filmes nach der Polymerisation gemäß Schritt B), m_2 .

$$Q = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100$$

Die Quellung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb 0°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 180°C in einer vinylphosphonsäurehaltigen Flüssigkeit, die mindestens 5 Gew.-% Vinylphosphonsäure enthält. Des weiteren kann die Quellung auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Hierbei ergeben sich die Grenzen aus wirtschaftlichen Überlegungen und technischen Möglichkeiten.

Die zur Quellung eingesetzte Polymerfolie weist im allgemeinen eine Dicke im Bereich von 5 bis 3000 µm, vorzugsweise 10 bis 1500 µm und besonders bevorzugt auf. Die Herstellung derartiger Folien aus Polymeren ist im allgemeinen bekannt, wobei diese teilweise kommerziell erhältlich sind. Der Begriff Polymerfolie bedeutet, dass die zum Quellen einzusetzende Folie Polymere umfasst, wobei diese Folie weitere allgemein übliche Additive enthalten kann.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(p-xylylen), Polyarylmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate,

Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen;
Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise
Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin,
Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere
5 Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat,
Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton,
Polymalonsäure, Polycarbonat;
Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether,
Polyphenylensulfid, Polyethersulfon;
10 Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise
Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyetherimide, Polyanilin, Polyaramide,
Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazoletherketon,
Polyazine;
Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie
15 Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane,
Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden
hochtemperaturstabile Polymere eingesetzt, die mindestens ein Stickstoff-,
20 Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen
Wiederholungseinheit enthalten.

Hochtemperaturstabil im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, welches
als Polymerer Elektrolyt in einer Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120°C
25 dauerhaft betrieben werden kann. Dauerhaft bedeutet, dass eine erfindungsgemäße
Membran mindestens 100 Stunden, vorzugsweise mindestens 500 Stunden bei
mindestens 120°C, vorzugsweise mindestens 160°C betrieben werden kann, ohne
dass die Leistung, die gemäß der in WO 01/18894 A2 beschriebenen Methode
gemessen werden kann, um mehr als 50%, bezogen auf die Anfangsleistung
30 abnimmt.

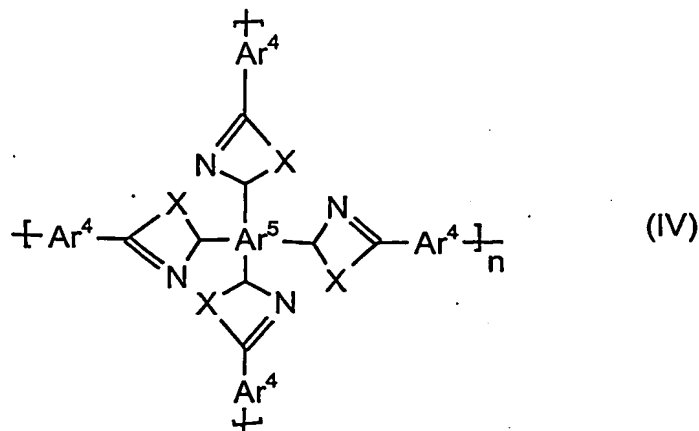
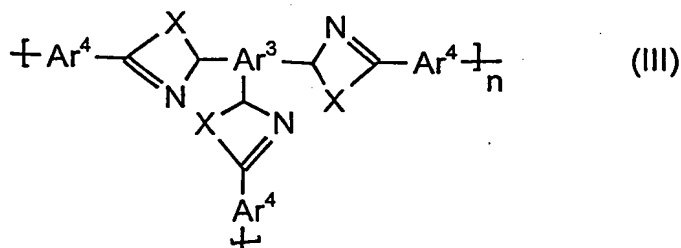
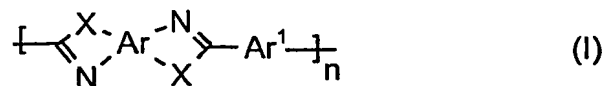
Bei den in Schritt A) eingesetzten Polymeren handelt es sich vorzugsweise um
Polymere, die eine Glasübergangstemperatur oder Vicat-Erweichungstemperatur
VST/A/50 von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 150°C und ganz besonders
35 bevorzugt mindestens 180°C haben.

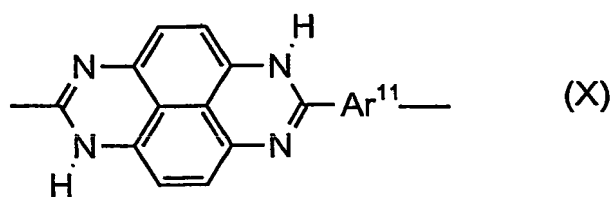
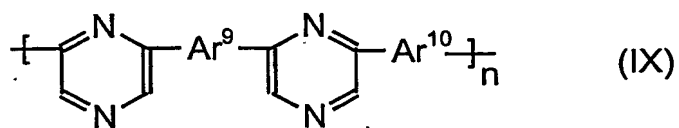
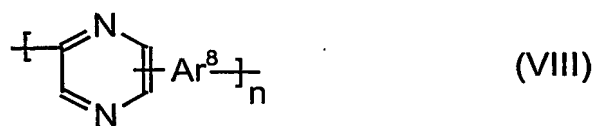
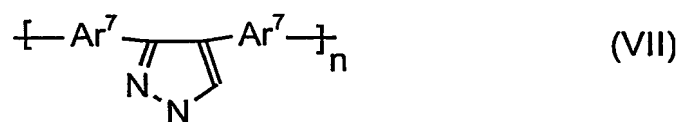
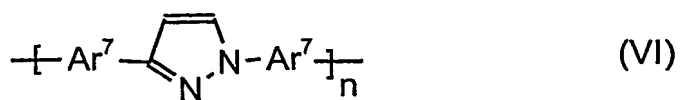
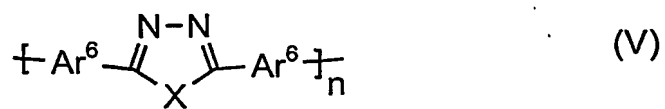
Besonders bevorzugt sind Polymere die mindestens ein Stickstoffatom in einer
Wiederholungseinheit enthalten. Insbesondere bevorzugt sind Polymere, die
mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro

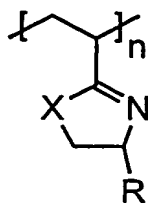
Wiederholungseinheit enthalten. Innerhalb dieser Gruppe sind insbesondere Polymere auf Basis von Polyazolen bevorzugt. Diese basischen Polyazol-Polymere enthalten mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit.

Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

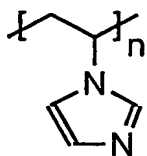
Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



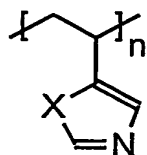




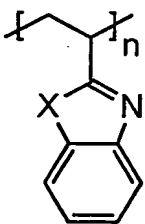
(XI)



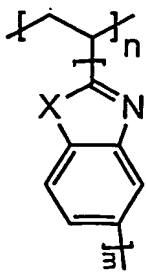
(XII)



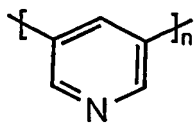
(XIII)



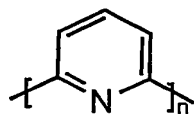
(XIV)



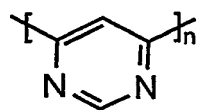
(XV)



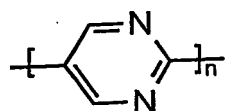
(XVI)



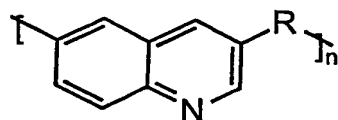
(XVII)



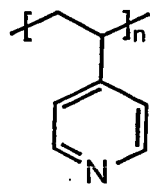
(XVIII)



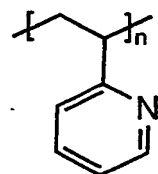
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-

Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

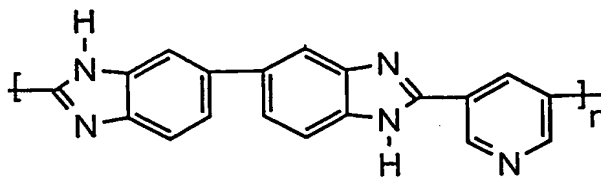
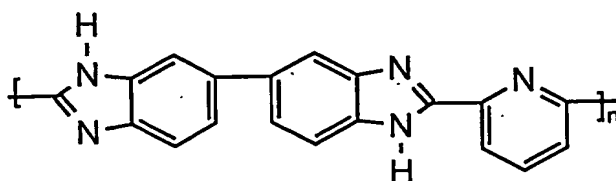
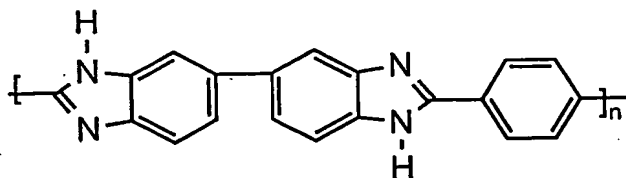
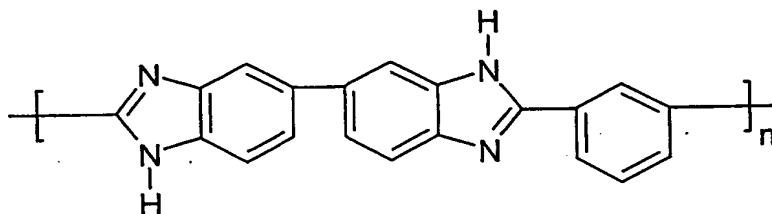
Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock),

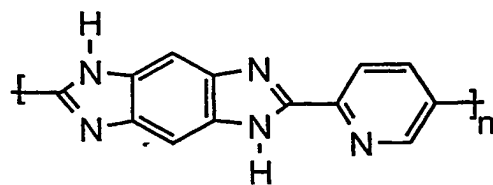
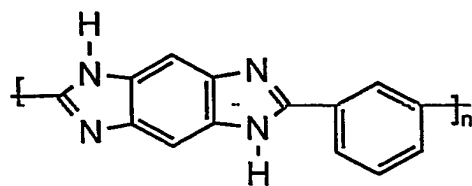
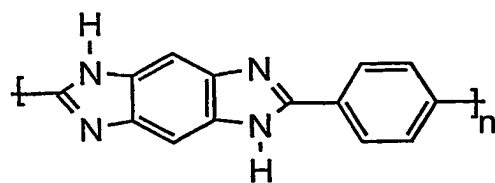
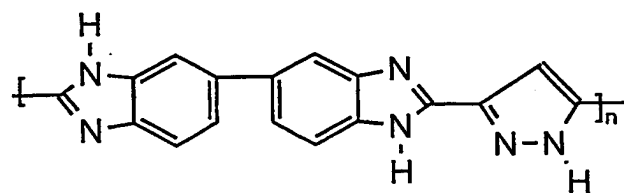
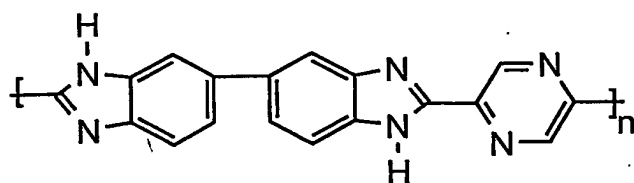
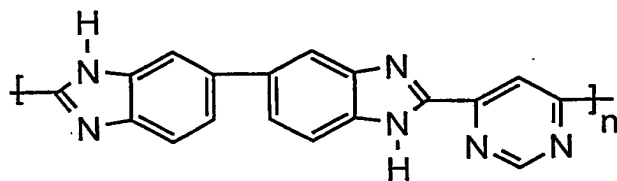
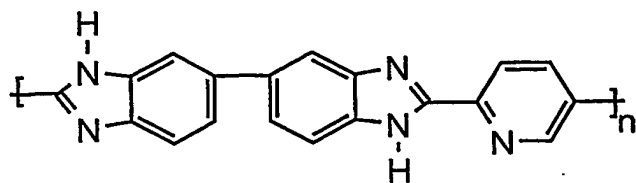
statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

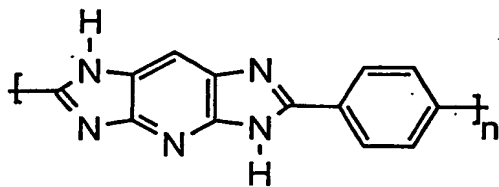
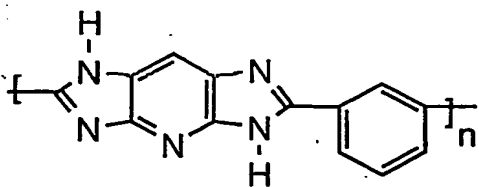
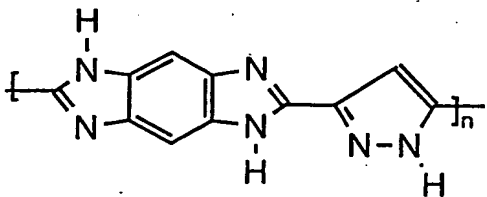
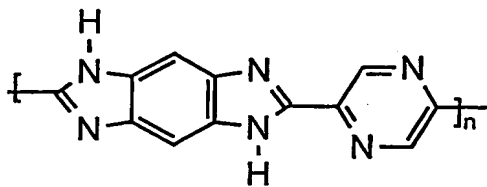
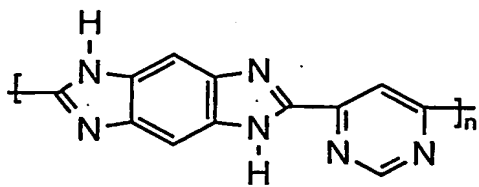
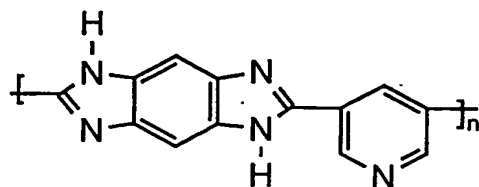
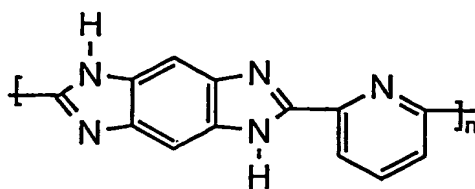
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:



17

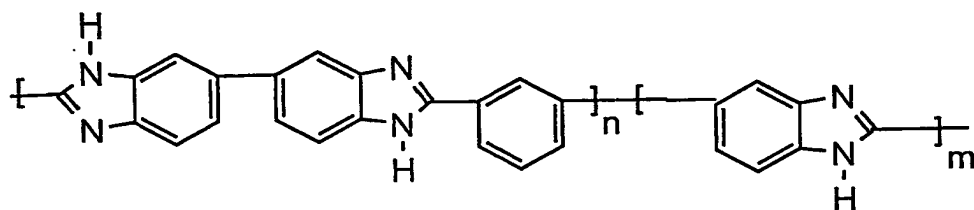
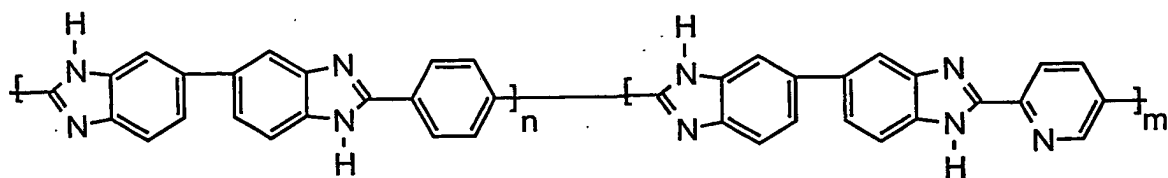
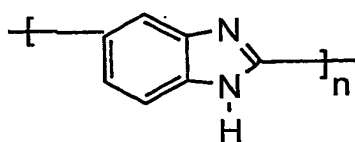
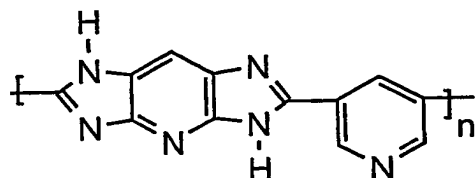
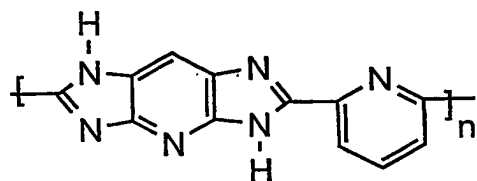
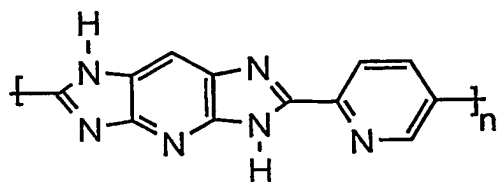


18



5

10



wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt dieses vorzugsweise mindestens 0,2 dl/g, insbesondere 0,8 bis 10 dl/g, besonders bevorzugt 1 bis 5 dl/g.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polytriazole, Polyoxadiazole, Polythiadiazole, Polypyrazole, Polyquinoxalines, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

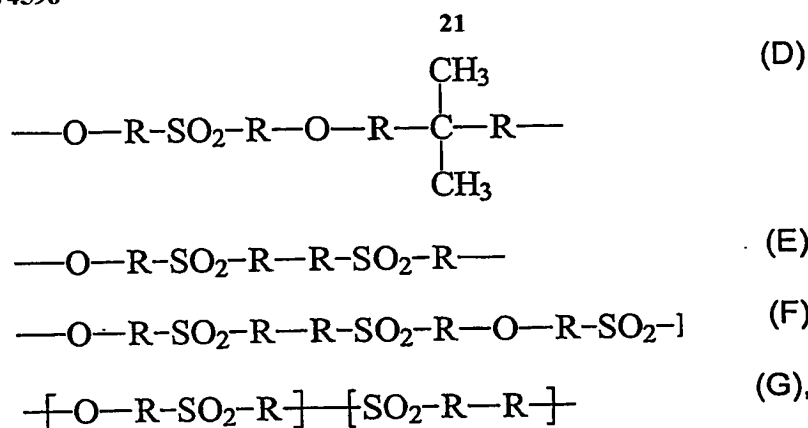
Besonders bevorzugt ist Celazole der Fa. Celanese, insbesondere ein solches bei dem das in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10129458.1 beschriebene durch Sieben aufgearbeitete Polymer eingesetzt wird.

Darüber hinaus sind Polyazole bevorzugt, die gemäß der in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117687.2 beschriebenen Methoden erhalten wurden.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit aromatischen und/oder heteroaromatischen Gruppen in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich 40 cm³/ 10 min, insbesondere kleiner oder gleich 30 cm³/ 10 min und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 20 cm³/ 10 min gemessen nach ISO 1133 auf. Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von 180°C bis 230°C bevorzugt. In noch einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts von den Polysulfonen größer als 30.000 g/mol.

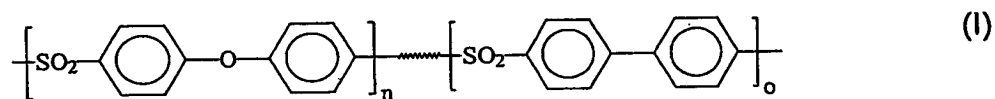
Zu den Polymeren auf Basis von Polysulfon gehören insbesondere Polymere, welche wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den allgemeinen Formeln A, B, C, D, E, F und/oder G aufweisen:



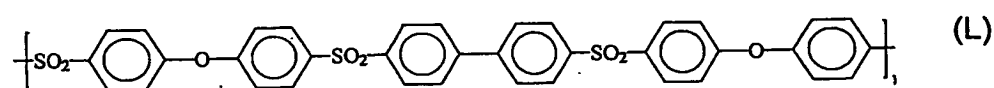
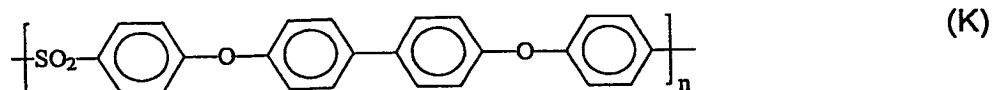
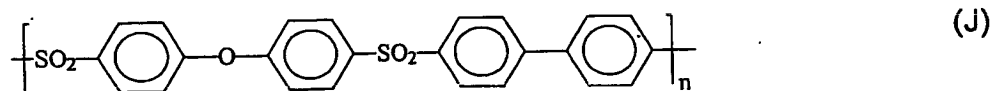


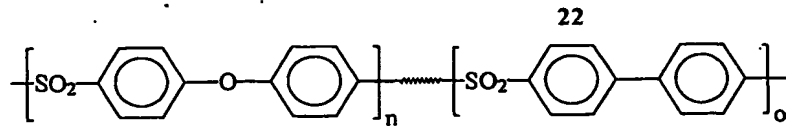
5 worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine aromatische oder heteroaromatische Gruppen darstellen, wobei diese Reste zuvor näher erläutert wurden. Hierzu gehören insbesondere 1,2-Phenylene, 1,3-Phenylene, 1,4-Phenylene, 4,4'-Biphenyl, Pyridin, Chinolin, Naphthalin, Phenanthren.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polysulfone gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere. Besonders bevorzugte Polysulfone umfassen wiederkehrende Einheiten der Formeln H bis N:

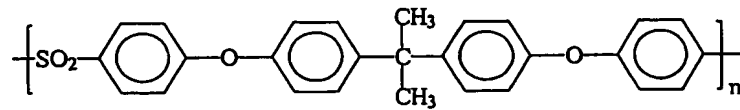


mit $n > 0$





(M)

mit $n < o$ 

(N)

Die zuvor beschriebenen Polysulfone können unter den Handelsnamen [®]Victrex 200 P, [®]Victrex 720 P, [®]Ultrason E, [®]Ultrason S, [®]Mindel, [®]Radel A, [®]Radel R, [®]Victrex HTA, [®]Astrel und [®]Udel kommerziell erhalten werden.

5

Darüber hinaus sind Polyetherketone, Polyetherketonketone, Polyetheretherketone, Polyetheretherketonketone und Polyarylketone besonders bevorzugt. Diese Hochleistungspolymere sind an sich bekannt und können unter den Handelsnamen Victrex[®] PEEK[™], [®]Hostatec, [®]Kadel kommerziell erhalten werden.

10

Die vorstehend genannten Polymeren können einzeln oder als Mischung (Blend) eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Blends bevorzugt, die Polyazole und/oder Polysulfone enthalten. Durch die Verwendung von Blends können die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Materialkosten verringert werden.

15

Zusätzlich kann der Polymerfilm weitere Modifizierungen, beispielsweise durch Vernetzung wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10110752.8 oder in WO 00/44816 aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die zur Quellung eingesetzte Polymerfolie aus einem basischen Polymer und mindestens einer Blendkomponente zusätzlich einem Vernetzer wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10140147.7 beschrieben.

20

Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn die zur Quellung eingesetzte Polymerfolie zuvor wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschrieben behandelt wird. Diese Variante ist vorteilhaft um die Quellung der Polymerfolie zu erhöhen.

25

Anstelle der mittels klassischer Verfahren hergestellten Polymerfolien können auch die polyazolhaltigen Polymermembranen wie in den deutschen Patentanmeldungen Nr. 10117686.4, 10144815.5, 10117687.2 beschrieben, eingesetzt werden. Hierzu werden diese von der Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure befreit und in Schritt A) eingesetzt.

30

Die erfindungsgemäße Polymermembran kann noch weitere Zusätze an Füll- und/oder Hilfsstoffen aufweisen.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt B) beigelegt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 , HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Polymerisation gemäß Schritt B) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-

10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

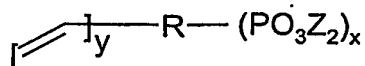
Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexansulfonat und Perfluorosulfonimide.

Vinylhaltige Phosphonsäuren sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich die Polyvinylphosphonsäure aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphonsäure allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Die Vinylhaltige Phosphonsäure kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des weiteren kann die Vinylhaltige Phosphonsäure ein, zwei, drei oder mehr Phosphonsäuregruppen enthalten.

Im allgemeinen enthält die Vinylhaltige Phosphonsäure 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

Bei der in Schritt A) verwendeten vinylhaltigen Phosphonsäure handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

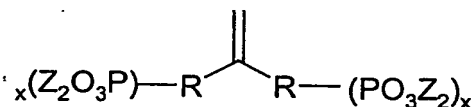
R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



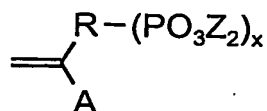
worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

A eine Gruppe der Formeln COOR², CN, CONR²₂, OR² und/oder R² darstellt,

worin R² Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können

- 5 R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- 10 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

15 Zu den bevorzugten Vinylhaltigen Phosphonsäuren gehören unter anderem Alkene, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie Ethenphosphonsäure, Propenphosphonsäure, Butenphosphonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise

20 2-Phosphonomethyl-acrylsäure, 2-Phosphonomethyl-methacrylsäure, 2-Phosphonomethyl-acrylsäureamid und 2-Phosphonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure (Ethenphosphonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylphosphonsäure weist eine

25 Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Vinylhaltigen Phosphonsäuren können des weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei

30 die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Vinylhaltigen Phosphonsäuren.

Die in Schritt A) hergestellte gequollene Polymerfolie umfasst nach der Quellung vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-% und

35 besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, vinylhaltige Phosphonsäure. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die in Schritt A) hergestellte gequollene Polymerfolie höchstens 60 Gew.-% Polymerfolie, insbesondere höchstens 50 Gew.-% Polymerfolie und

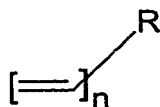
besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-% Polymerfolie, bezogen auf das Gesamtgewicht. Diese Größe kann aus der durch die Quellung bedingten Gewichtszunahme bestimmt werden.

Die in Schritt A) zur Quellung verwendete Flüssigkeit kann zusätzlich noch weitere organische und/oder anorganische Lösungsmittel enthalten. Zu den organischen Lösungsmitteln gehören insbesondere polar aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Ester, wie Ethylacetat, und polar protische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol und/oder Butanol. Zu den anorganischen Lösungsmitteln zählen insbesondere Wasser, Phosphorsäure und Polyphosphorsäure.

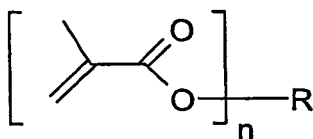
Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. Insbesondere kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Quellung der Membran verbessert werden. Der Gehalt an vinylhaltiger Phosphonsäure in solchen Lösungen beträgt mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Flüssigkeit umfassend vinylhaltige Phosphonsäure weitere zur Vernetzung befähigte Monomere. Bei diesen handelt es sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

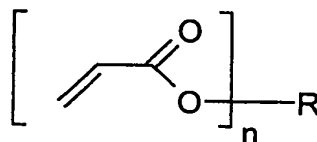
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO₂, PR', Si(R')₂ bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und

n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxy, Carboxyl, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Epoxyacrylate, beispielsweise Ebacryl, N',N-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat. Diese Verbindungen sind beispielsweise von Sartomer Company Exton, Pennsylvania unter den Bezeichnungen CN-120, CN104 und CN-980 kommerziell erhältlich.

Der Einsatz von Vernetzern ist optional, wobei diese Verbindungen üblich im Bereich zwischen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die vinylhaltige Phosphonsäure, eingesetzt werden können.

Die Vinylhaltige Phosphonsäure umfassende Flüssigkeit kann eine Lösung darstellen, wobei die Flüssigkeit auch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten kann. Die Viskosität der Vinylhaltigen Phosphonsäure umfassenden Flüssigkeit kann in weiten Bereichen liegen, wobei zur Einstellung der Viskosität eine Zugabe von Lösungsmitteln oder eine Temperaturerhöhung erfolgen kann. Vorzugsweise liegt die dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000

mPa*s, insbesondere 0,2 bis 2000 mPa*s, wobei diese Werte beispielsweise gemäß DIN 53015 gemessen werden können.

Die Quellung der Folie in Schritt A) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb 0°C, besonders bevorzugt zwischen Raumtemperatur (20°C) und 160°C. Prinzipiell kann die Quellung auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, jedoch wird die zur Quellung erforderliche Zeitspanne erhöht und somit die Wirtschaftlichkeit reduziert. Bei zu hohen Temperaturen kann die zur Quellung eingesetzte Folie geschädigt werden. Die Dauer der Quellung ist von der gewählten Temperatur abhängig. Die Behandlungsdauer ist so zu wählen, daß die gewünschte Quellung erzielt wird.

Die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt B) erfolgt vorzugsweise radikalisch. Die Radikalbildung kann thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.

Beispielsweise kann eine Starterlösung, die mindestens eine zur Bildung von Radikalen befähigte Substanz enthält, der Flüssigkeit gemäß Schritt A) beigefügt werden. Des weiteren kann eine Starterlösung auf das gequollene flächige Gebilde aufgebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Geeignete Radikalbildner sind unter anderem Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat, Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidisulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, Benzpinakol, Dibenzylderivate, Methylethylenketonperoxid, 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, Methylethylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxyacetat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen ®Vazo, beispielsweise ®Vazo V50 und ®Vazo WS erhältlichen Radikalbildner.

Des weiteren können auch Radikalbildner eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Radikale bilden. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören unter anderem α,α -Diethoxyacetophenon (DEAP, Upjon Corp), n-Butylbenzoinether (@Trigonal-14, AKZO) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (@Ilgacure 651) und
5 1-Benzoylcyclohexanol (@Ilgacure 184), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (@Irgacure 819) und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-phenylpropan-1-on (@Irgacure 2959), die jeweils von der Fa. Ciba Geigy Corp. kommerziell erhältlich sind.

10 Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% (bezogen auf die vinylhaltige Phosphonsäure) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

15 Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen.

20 Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm erfolgen. Diese Polymerisationsmethode ist an sich bekannt und beispielsweise in Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 5.Auflage, Band 1, s.492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M Jacobs, P.de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New
25 York und M.K.Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22(1982-1983) 409 beschrieben.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erzielt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der
30 vorliegenden Erfindung wird eine Membran mit einer Strahlungsdosis im Bereich von 1 bis 300 kGy, bevorzugt von 3 bis 200 kGy und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 100 kGy bestrahlt.

Die Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt B) erfolgt
35 vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die

Polymerisation führt zu einer Verfestigung der gequollenen Polymerfolie gemäß Schritt A) , wobei diese Verfestigung durch Mikrohärtemessung verfolgt werden kann. Vorzugsweise beträgt die durch die Polymerisation bedingte Zunahme der Härte mindestens 20%, bezogen auf die Härte der in Schritt A) gequollenen Polymerfolie.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Membranen eine hohe mechanische Stabilität auf. Diese Größe ergibt sich aus der Härte der Membran, die mittels Mikrohärtemessung gemäß DIN 50539 bestimmt wird. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei Raumtemperatur mindestens 0,01 N/mm², bevorzugt mindestens 0,1 N/mm² und ganz besonders bevorzugt mindestens 1 N/mm², ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen C_{HU} 0,003/20/5 unter diesen Bedingungen weniger als 20%, bevorzugt weniger als 10% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtemessung bestimmte Modul beträgt Y_{HU} mindestens 0,5 MPa, insbesondere mindestens 5 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 10 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist das flächige Gebilde, welches durch die Quellung der Polymerfolie und anschließende Polymerisation erhalten wird, eine selbsttragende Membran. Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad mindestens 2, insbesondere mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten. Dieser Polymerisationsgrad bestimmt sich über das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n , das durch GPC-Methoden ermittelt werden kann. Aufgrund der Probleme die in der Membran enthaltene Polyvinylphosphonsäure ohne Abbau zu isolieren, wird dieser Wert anhand einer Probe bestimmt, die durch Polymerisation von Vinylphosphonsäure ohne Lösungsmittel und ohne Zusatz von Polymer durchgeführt wird. Hierbei wird der Gewichtsanteil an Vinylphosphonsäure und an Radikalstarter im Vergleich zu den Verhältnissen nach Lösen der Membran konstant gehalten. Der Umsatz, der bei einer Vergleichspolymerisation erzielt wird, ist vorzugsweise größer oder gleich 20%, insbesondere größer oder gleich 40% und besonders bevorzugt größer oder gleich 75%, bezogen auf die eingesetzte vinylhaltige Phosphonsäure.

Die erfindungsgemäße Polymermembran enthält zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Polymermembran zwischen 3 und 95 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 97 und 5 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure, besonders bevorzugt zwischen 5 und 90 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 95 und 10 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure. Zusätzlich kann die erfindungsgemäße Polymermembran noch weitere Füll- und/oder Hilfsstoffe enthalten.

Im Anschluss an die Polymerisation gemäß Schritt C) kann die Membran thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch an der Oberfläche vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Gemäß einem besonderen Aspekt kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Vorzugsweise erfolgt die thermische Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) und/oder UV-Licht erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen. Die Strahlungs-dosis beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 5 und 200 kGy, insbesondere 10 bis 100 kGy. Die Bestrahlung kann an Luft oder unter Inertgas erfolgen. Hierdurch werden die Gebrauchseigenschaften der Membran, insbesondere deren Haltbarkeit verbessert.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten undotierten Polymermembranen bereits eine intrinsische Leitfähigkeit. Diese begründet sich insbesondere durch eine vorhandene polymere Polyvinylphosphonsäure.

Die Eigenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Membran beträgt bei Temperaturen von 160°C im allgemeinen mindestens 0,001 S/cm, bevorzugt mindestens 10 mS/cm, insbesondere mindestens 15 mS/cm und besonders bevorzugt mindestens 20 mS/cm. Diese Werte werden ohne Befeuchtung erzielt.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform zeigen die erfindungsgemäßen Membranen eine besonders geringe Methanoldurchlässigkeit (Methanol Crossover). Diese Größe kann über die Durchtritts-Stromdichte (cross over current density) ausgedrückt werden.

Die Durchtritts-Stromdichte beträgt bei Betrieb mit 0,5 M Methanollösung und 90°C in einer so genannten flüssigen Direktmethanolfuelstoffzelle vorzugsweise weniger als 100 mA/cm², insbesondere weniger als 70 mA/cm² besonders bevorzugt weniger als 50 mA/cm² und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mA/cm². Die Durchtritts-Stromdichte beträgt bei Betrieb mit einer 2 M Methanollösung und 160°C in einer so genannten gasförmigen Direktmethanolfuelstoffzelle vorzugsweise weniger als 100 mA/cm², insbesondere weniger als 50 mA/cm² ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mA/cm².

Zur Bestimmung der Durchtritts-Stromdichte (cross over current density) wird die Kohlendioxidmenge, die an der Kathode freigesetzt wird, mittels eines CO₂-Sensors gemessen. Aus dem so erhaltenen Wert der CO₂-Menge wird, wie von P. Zelenay, S.C. Thomas, S. Gottesfeld in S. Gottesfeld, T.F. Fuller „Proton Conducting Membrane Fuel Cells II“ ECS Proc. Vol. 98-27 S. 300-308 beschrieben, die Durchtritts-Stromdichte berechnet.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Die Membran-Elektroden-Einheit weist eine hohe Leistungsfähigkeit auch bei einem geringen Gehalt an katalytisch aktiven Substanzen, wie beispielsweise Platin, Ruthenium oder Palladium, auf. Hierzu können mit einer katalytisch aktiven Schicht versehene Gasdiffusionslagen eingesetzt werden.

Die Gasdiffusionslage zeigt im allgemeinen eine Elektronenleitfähigkeit. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Kohlefaser-Papiere, graphitisierte Kohlefaser-Papiere, Kohlefasergewebe, graphitisierte Kohlefasergewebe und/oder flächige Gebilde, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden.

Die katalytisch aktive Schicht enthält eine katalytisch aktive Substanz. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und/oder Ruthenium. Diese Substanzen können auch in Form von Legierungen unter einander eingesetzt werden. Des weiteren können diese Substanzen auch in Legierung mit unedlen Metallen, wie beispielsweise Cr, Zr, Ni, Co und/oder Ti verwendet werden. Darüber hinaus können auch die Oxide der zuvor genannten Edelmetalle und/oder unedlen Metalle eingesetzt werden. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die katalytisch aktiven Verbindungen in Form von Partikeln eingesetzt, die vorzugsweise eine Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm, insbesondere 10 bis 200 nm und bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen.

Die katalytisch aktiven Partikel, die die zuvor genannten Substanzen umfassen, können als Metallpulver, sogenanntes schwarzes Edelmetall, insbesondere Platin und/oder Platinlegierungen, eingesetzt werden. Derartige Partikel weisen im allgemeinen eine Größe im Bereich von 5 nm bis 200 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 100 nm auf.

Darüber hinaus können die Metalle auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden. Vorzugsweise umfasst dieser Träger Kohlenstoff, der insbesondere in Form von Ruß, Graphit oder graphitisierter Ruß, eingesetzt werden kann. Der Metallgehalt

dieser geträgerten Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die Partikelgröße des Trägers, insbesondere die Größe der Kohlenstoffpartikel, liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 100 nm, insbesondere 30 bis 60 nm. Die Größe der sich hierauf befindlichen Metallpartikel liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 nm, insbesondere 1 bis 10 nm und besonders bevorzugt 2 bis 6 nm.

Die Größen der unterschiedlichen Partikel stellen Mittelwerte des Gewichtsmittels dar und können über Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden.

Die zuvor dargelegten katalytisch aktiven Partikel können im allgemeinen kommerziell erhalten werden.

Des weiteren kann die katalytisch aktive Schicht übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oberflächenaktive Substanzen.

Zu den oberflächenaktiven Substanzen gehören insbesondere ionische Tenside, beispielsweise Fettsäuresalze, insbesondere Natriumlaurat, Kaliumoleat; und Alkylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuresalze, insbesondere Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, sowie nichtionische Tenside, insbesondere ethoxylierte Fettalkohole und Polyethylenglykole.

Besonders bevorzugte Additive stellen Fluorpolymere, insbesondere Tetrafluorethylenpolymere dar. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 μm , insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300 μm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0 mg/cm², vorzugsweise 0,3 bis 6,0 mg/cm² und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm². Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Die Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit kann unter anderem durch Heißpressen erfolgen. Hierzu wird der Verbund aus Elektrode, bestehend aus mit katalytisch aktiven Schichten versehene Gasdiffusionslagen, und eine Membran auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 200°C erhitzt und mit einem Druck von 0,1 bis 5 MPa verpresst. Im allgemeinen genügen einige Sekunden, um die Katalysatorschicht mit der Membran zu verbinden. Vorzugsweise liegt diese Zeit im Bereich von 1 Sekunde bis 5 Minuten, insbesondere 5 Sekunden bis 1 Minute.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls eine mit einer Katalysatorschicht beschichtete erfindungsgemäße protonenleitende Polymermembran.

Zum Aufbringen einer Katalysatorschicht auf die Membran können verschiedene Methoden eingesetzt werden. So kann beispielsweise ein Träger verwendet werden, der mit einer einen Katalysator enthaltenden Beschichtung versehen ist, um die erfindungsgemäße Membran mit einer Katalysatorschicht zu versehen.

Hierbei kann die Membran einseitig oder beidseitig mit einer Katalysatorschicht versehen werden. Wird die Membran nur mit einseitig einer Katalysatorschicht versehen, so muß die gegenüberliegende Seite der Membran mit einer Elektrode verpresst werden, die eine Katalysatorschicht aufweist. Falls beide Seiten der Membran mit einer Katalysatorschicht versehen werden sollen, können die nachfolgenden Methoden auch kombiniert angewendet werden, um ein optimales Ergebnis zu erzielen.

Erfindungsgemäß kann die Katalysatorschicht durch ein Verfahren aufgebracht werden, bei dem eine Katalysator-Suspension eingesetzt wird. Darüber hinaus können auch Pulver verwendet werden, die den Katalysator umfassen.

Die Katalysatorsuspension enthält eine katalytisch aktive Substanz. Diese Substanzen wurden zuvor im Zusammenhang mit der katalytisch aktiven Schicht näher ausgeführt.

Des weiteren kann die Katalysatorsuspension übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Verdickungsmittel, insbesondere wasserlösliche Polymere wie z.B. Cellulosederivate, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, und oberflächenaktive Substanzen, die zuvor im Zusammenhang mit der katalytisch aktiven Schicht dargelegt wurden.

Zu den oberflächenaktiven Substanzen gehören insbesondere ionische Tenside, beispielsweise Fettsäuresalze, insbesondere Natriumlaurat, Kaliumoleat; und Alkylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuresalze, insbesondere Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, sowie nichtionische Tenside, insbesondere ethoxylierte Fettalkohole und Polyethylenglykole.

Des weiteren kann die Katalysator-Suspension bei Raumtemperatur flüssige Bestandteile umfassen. Hierzu gehören unter anderem organische Lösungsmittel, die polar oder unpolar sein können, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und/oder Wasser. Die Katalysatorsuspension enthält vorzugsweise 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% flüssige Bestandteile.

Zu den polaren, organischen Lösungsmitteln gehören insbesondere Alkohole, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol und/oder Butanol.

Zu den organischen, unpolaren Lösungsmittel gehören unter anderem bekannte Dünnschichtverdünner, wie Dünnschichtverdünner 8470 der Firma DuPont, der Terpentinöle umfasst.

Besonders bevorzugte Additive stellen Fluorpolymere, insbesondere Tetrafluorethylenpolymere dar. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Die Katalysatorsuspension kann mit üblichen Verfahren auf die erfindungsgemäße Membran aufgebracht werden. Je nach Viskosität der Suspension, die auch in Pastenform vorliegen kann, sind verschiedene Methoden bekannt mit denen die Suspension aufgebracht werden kann. Geeignet sind Verfahren zum Beschichten von Folien, Geweben, Textilien und/oder Papieren, insbesondere Sprühverfahren

und Druckverfahren, wie beispielsweise Schablonen- und Siebdruckverfahren, Inkjet-Verfahren, Walzenauftrag, insbesondere Rasterwalzen, Schlitzdüsenauftrag und Rakeln. Das jeweilige Verfahren sowie die Viskosität der Katalysatorsuspension ist abhängig von der Härte der Membran.

Die Viskosität kann durch den Feststoffgehalt, insbesondere den Anteil an katalytisch aktiven Partikeln, und den Anteil an Additiven beeinflusst werden. Die einzustellende Viskosität ist abhängig von der Auftragsmethode der Katalysatorsuspension, wobei die optimalen Werte sowie deren Bestimmung dem Fachmann geläufig sind.

Je nach Härte der Membran kann eine Verbesserung der Bindung von Katalysator und Membran durch Erhitzen und/oder Pressen erfolgen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Katalysatorschicht mit einem Pulver-Verfahren aufgebracht. Hierbei wird ein Katalysatorpulver eingesetzt, das zusätzliche Additive, die beispielhaft zuvor dargelegt wurden, enthalten kann.

Zum Aufbringen des Katalysatorpulver können unter anderem Sprühverfahren und Siebverfahren eingesetzt werden. Beim Sprühverfahren wird die Pulvermischung mit einer Düse, beispielsweise einer Schlitzdüse auf die Membran gesprüht. Im allgemeinen wird anschließend die mit einer Katalysatorschicht versehene Membran erhitzt, um die Verbindung zwischen Katalysator und Membran zu verbessern. Das Erhitzen kann beispielsweise über eine heiße Walze erfolgen. Derartige Methoden sowie Vorrichtungen zum Auftragen des Pulvers sind unter anderem in DE 195 09 748, DE 195 09 749 und DE 197 57 492 beschrieben.

Beim Siebverfahren wird das Katalysatorpulver mit einem rüttelnden Sieb auf die Membran aufgetragen. Eine Vorrichtung zum Aufbringen eines Katalysatorpulvers auf eine Membran ist in WO 00/26982 beschrieben. Nach dem Auftragen des Katalysatorpulvers kann die Bindung von Katalysator und Membran durch Erhitzen verbessert werden. Hierbei kann die mit mindestens einer Katalysatorschicht versehene Membran auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere 100 bis 180°C erhitzt werden.

Darüber hinaus kann die Katalysatorschicht durch ein Verfahren aufgebracht werden, bei dem man eine einen Katalysator enthaltende Beschichtung auf einen Träger aufbringt und anschließend die auf dem Träger befindliche Beschichtung enthaltend

einen Katalysator auf die erfindungsgemäße Membran überträgt. Beispielhaft ist ein derartiges Verfahren in WO 92/15121 beschrieben.

Der mit einer Katalysatorbeschichtung versehene Träger kann beispielsweise
5 dadurch hergestellt werden, dass eine zuvor beschriebene Katalysatorsuspension hergestellt wird. Diese Katalysatorsuspension wird anschließend auf eine Trägerfolie, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, aufgetragen. Nach dem Auftragen der Suspension werden die flüchtigen Bestandteile entfernt.

10 Das Übertragen der Beschichtung enthaltend einen Katalysator kann unter anderem durch Heißpressen erfolgen. Hierzu wird der Verbund umfassend eine Katalysatorschicht und eine Membran sowie eine Trägerfolie auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 200°C erhitzt und mit einem Druck von 0,1 bis 5 MPa
15 verpresst. Im allgemeinen genügen einige Sekunden, um die Katalysatorschicht mit der Membran zu verbinden. Vorzugsweise liegt diese Zeit im Bereich von 1 Sekunde bis 5 Minuten, insbesondere 5 Sekunden bis 1 Minute.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 µm, insbesondere von 5 bis
20 500, vorzugsweise von 10 bis 300 µm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die mit
25 mindestens einer Katalysatorschicht versehene Membran 0,1 bis 10,0 mg/cm², vorzugsweise 0,3 bis 6,0 mg/cm² und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm². Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Im Anschluss an die Beschichtung mit einem Katalysator kann die erhaltene
30 Membran thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch vernetzt werden. Diese Härtung der Membran verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C
35 erwärmt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) und/oder UV-Licht erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 5 und 200 kGy, insbesondere 10 bis 100 kGy. Die Bestrahlung kann an Luft oder unter Inertgas erfolgen. Hierdurch werden die Gebrauchseigenschaften der Membran, insbesondere deren Haltbarkeit verbessert.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße mit Katalysator beschichtete Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch einen besseren Kontakt zwischen Membran und Katalysator.

Zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit kann die erfindungsgemäße Membran mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Falls die Membran beidseitig mit einer Katalysatorschicht versehen ist, muß die Gasdiffusionslage vor dem Verpressen keinen Katalysator aufweisen.

Eine erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit zeigt eine überraschend hohe Leistungsdichte. Gemäß einer besonderen Ausführungsform leisten bevorzugte Membran-Elektroden-Einheiten eine Stromdichte von mindestens 0,1 A/cm², bevorzugt 0,2 A/cm², besonders bevorzugt 0,3 A/cm². Diese Stromdichte wird im Betrieb mit reinem Wasserstoff an der Anode und Luft (ca. 20 Vol.-% Sauerstoff, ca. 80 Vol.-% Stickstoff) an der Kathode bei Normaldruck (absolut 1013 mbar, mit offenem Zellausgang) und 0,6V Zellspannung gemessen. Hierbei können besonders hohe Temperaturen im Bereich von 150-200°C, vorzugsweise 160-180°C, insbesondere von 170°C eingesetzt werden.

Die zuvor genannten Leistungsdichten können auch bei geringer Stöchiometrie der Brenngase an beiden Seiten erzielt werden. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Stöchiometrie kleiner oder gleich 2, vorzugsweise kleiner oder gleich 1,5 ganz besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1,2.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht einen geringen Edelmetallgehalt auf. Der Edelmetall-Gehalt einer bevorzugten Katalysatorschicht, die von einer erfindungsgemäßen Membran umfasst wird, beträgt vorzugsweise höchstens 2 mg/cm², insbesondere höchstens 1 mg/cm², ganz besonders bevorzugt höchstens 0,5 mg/cm². Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist eine Seite einer Membran einen höheren Metallgehalt auf als die gegenüberliegende Seite der Membran. Vorzugsweise ist der Metallgehalt der einen Seite mindestens doppelt so hoch wie der Metallgehalt der gegenüberliegenden Seite.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) und B) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. In einer Variante kann der Katalysator vor oder zusammen mit der Starterlösung aufgebracht werden. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) und B) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthält.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Beispiele 1 und 2:

Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäß DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat gemäß DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird in eine Lösung bestehend aus 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant und einem Gewichtsteil einer wässrigen Lösung enthaltend 5 Gewichtsprozent an 2,2'-Azo-bis-

(isobuttersäureamidin)-Dihydroxychlorid bei Raumtemperatur eingelegt. Nach unterschiedlichen Einlegezeiten werden Proben entnommen und diese dann im Ofen bei 80°C während 1 Stunde behandelt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Härte HU und Kriechen Cr) wurden nach der thermischen Behandlung mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Eigenschaften von PBI Folien nach Quellung mit Vinylphosphonsäurehaltiger Lösung bei Raumtemperatur

	Einlegezeit [h]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]	HU [MPa]	E-Modul [MPa]	Cr [%]
Bsp. 1	3	1,5	3	72,5	3,3
Bsp. 2	22	10,7	1,7	37,6	4,3

Beispiele 3 bis 5:

Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat gemäss DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant und einem Gewichtsteil einer wässrigen Lösung enthaltend 5 Gewichtsprozent an 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäureamidin)-Dihydroxychlorid bei 45°C eingelegt. Anschliessend wird nach unterschiedlichen Einlegezeit die Gewichtszunahme, die Dickenzunahme und die Flächenzunahme bestimmt. Dann wird die Membran im Ofen bei 80°C während 1 Stunde behandelt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Eigenschaften gewaschenen dotierten PBI Folien nach Quellung mit Vinylphosphonsäurehaltiger Lösung bei erhöhten Temperaturen

	Einlege- zeit [h]	Einlege- tempe- ratur [°C]	Dicken- zunahme [%]	Flächen- zunahme [%]	Gewichts- zunahme [%]	Leitfähig- keit @ 160°C [mS/cm]
Bsp. 3	1	45	118	51	175	4,7
Bsp. 4	4	45	133	110	525	16,4
Bsp. 5	22	45	164	156	712	26,6

An den Proben der Beispiele 4 und 5 wurden Elementaranalysen durchgeführt, wobei die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 2a dargelegt sind.

5 Tabelle 2a

	wt% C	wt% H	wt% O	wt% N	wt% P	n(P)/n(N)
Bsp. 4	27,9	5,2	43	1,6	21,4	6,04
Bsp. 5	26,6	5,15	42,5	1,7	23,3	6,19

Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Härte HU und Kriechen Cr) wurden nach der thermischen Behandlung mittels Mikrohärtmessung bestimmt, wobei die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 2b dargelegt sind.

10

Tabelle 2b

	HU [MPa]	E-Modul [MPa]	Cr [%]
Bsp. 4	0,42	8,4	2,1
Bsp. 5	0,5	15,3	4,1

Beispiele 6 bis 9:

15 Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat gemäss DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch
20 abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 1 Gewichtsteil Wasser und 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant bei 60°C während 2h eingelegt. Anschliessend wird die so vorgequollene PBI Folie während 24h bei Raumtemperatur in eine Lösung bestehend aus 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa.

Clariant und einem Gewichtsteil einer wässrigen Lösung enthaltend 0,1-5 Gewichtsprozent an 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäureamidin)-Dihydroxychlorid eingelegt, wobei die Konzentrationen der Beispiele in Tabelle 3 dargelegt sind. Dann wird die Dickenzunahme und die Flächenzunahme bestimmt. Dann wird die Membran im Ofen bei 80°C während 1 Stunde behandelt und die Gewichtszunahme bestimmt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Eigenschaften gewaschenen dotierten PBI Folien nach Quellung mit Vinylphosphonsäure-haltiger Lösung und unterschiedlichen Konzentrationen des Starters 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäureamidin)Dihydroxychlorid

	Starterkonzentration [%]	Dickenzunahme [%]	Flächenzunahme [%]	Gewichtszunahme [%]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]
Bsp. 6	0,01	145	143	589	13,9
Bsp. 7	0,1	138	150	522	14,0
Bsp. 8	1	162	144	574	14,4
Bsp. 9	5	142	129	503	12,5

Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Härte HU und Kriechen Cr) wurden nach der thermischen Behandlung mittels Mikrohärtemessung bestimmt, wobei die erhaltenen Daten in Tabelle 3a dargelegt sind.

Tabelle 3a

	HU [MPa]	E-Modul [MPa]	Cr [%]
Bsp. 6	0,5	10,4	3,1
Bsp. 7	0,36	7,5	2,5
Bsp. 8	0,42	8	2,7
Bsp. 9	0,7	13,7	2,9

Beispiele 10 bis 14:

Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat gemäss DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 1 Gewichtsteil Wasser und 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant bei 80°C während 1,5 bis 2,5 h eingelegt. Anschliessend wird die so vorgequollene PBI Folie während 24h bei Raumtemperatur in eine Lösung bestehend aus 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant und einem Gewichtsteil einer wässrigen Lösung enthaltend 0,1 Gewichtsprozent an 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäureamidin)-Dihydroxychlorid eingelegt. Dann wird die Dickenzunahme und die Flächenzunahme bestimmt. Dann wird die Membran im Ofen bei 80°C während 1 Stunde behandelt und die Gewichtszunahme bestimmt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die mechanischen Eigenschaften dieser Membranen mit einer Gewichtszunahme zwischen 500 – 600 wt% variieren von 0,4 – 0,7 MPa für die Härte HU, 7-14 MPa für den E-Modul und 2-4% für das Kriechen.

Tabelle 4: Eigenschaften gewaschenen dotierten PBI Folien nach Quellung mit Vinylphosphonsäure-haltiger Lösung und gleichem Herstellungsverfahren

	Dicken- zunahme [%]	Flächen- zunahme [%]	Gewichts- zunahme [%]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]
Bsp. 10	142	150	600	-
Bsp. 11	143	113	503	15,3
Bsp. 12	142	143	560	18,6
Bsp. 13	148	124	545	16,7
Bsp. 14	149	135	560	19,4

Beispiel 15:

Eine Folie aus Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Zugabe eines Vernetzers und einer Blendkomponente gemäss DE 10140147.7 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 1

Gewichtsteil Wasser und 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant bei 70°C während 3h eingelegt. Anschliessend wird die so vorgequollene PBI Folie während 24h bei Raumtemperatur in eine Lösung bestehend aus 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant und einem Gewichtsteil einer wässrigen Lösung enthaltend 0,1 Gewichtsprozent an 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäureamidin) Dihydroxychlorid eingelegt. Dann wird die Dickenzunahme und die Flächenzunahme bestimmt. Dann wird die Membran im Ofen bei 80°C während 1 Stunde behandelt und die Gewichtszunahme bestimmt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Eigenschaften einer hochfesten PBI Membran nach Quellung mit Vinylphosphonsäure-haltiger Lösung

	Dicken- zunahme [%]	Flächen- zunahme [%]	Gewichts- zunahme [%]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]
Bsp. 15	94	170	307	17

Die mechanischen Eigenschaften einer solchen Membran wurden mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Die Membran weist eine Härte HU von 1,2 N/mm² auf, einen Elastizitätsmodul, Y, von 28 MPa und ein Kriechen, Cr, von 9,5%.

Beispiel 16 bis 19:

Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat gemäss DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 1 Gewichtsteil Wasser und 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant bei 70°C während 2h eingelegt. Anschliessend wird die so vorgequollene PBI Folie während 24h bei Raumtemperatur in eine Lösung bestehend aus 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant und 0,1-2% N,N'-Methylenbisacrylamid und einem weiteren Gewichtsteil einer wässrigen Lösung enthaltend 0,1 Gewichtsprozent an 2,2'-Azo-bis-(isobuttersäureamidin) Dihydroxychlorid eingelegt. Dann wird die Dickenzunahme und die Flächenzunahme bestimmt. Dann wird die Membran im Ofen bei 130°C während 3 Stunden behandelt und die Gewichtszunahme bestimmt. An der so erhaltenen

Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Eigenschaften einer hochfesten PBI Membran nach Quellung mit Vinylphosphonsäure-haltiger Lösung enthaltend verschiedenen Vernetzerkonzentrationen

	Vernetzer- konzentration [wt%]	Dicken- zunahme [%]	Flächen- zunahme [%]	Gewichts- zunahme [%]	Leitfähig- keit @ 160°C [mS/cm]
Bsp. 16	0,1	145	131	472	16,6
Bsp. 17	0,5	151	137	489	15,2
Bsp. 18	1	145	131	481	16,3
Bsp. 19	2	128	119	463	15,1

An diesen Proben wurden die mechanischen Eigenschaften mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6a zusammengefasst.

Tabelle 6a

Proben- Nr	Vernetzer- konzentration [wt%]	E-Modul [MPa]	HU [MPa]	Cr [%]
Bsp. 16	0,1	9,1	0,43	2,4
Bsp. 17	0,5	11,2	0,57	2,2
Bsp. 18	1	9,1	0,48	2,6
Bsp. 19	2	12,2	0,58	2,6

Beispiele 20 bis 23:

Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat gemäss DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 1 Gewichtsteil Wasser und 10 Gewichtsteilen Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant bei 70°C während 2h eingelegt. Dann wird die Dickenzunahme und

die Flächenzunahme bestimmt. Dann wird die Membran mittels Elektronenbestrahlung und einer Bestrahlungsdosis von 33 – 200 kGy behandelt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit bei 160°C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in

5

Tabelle 7: Eigenschaften von Vinylphosphonsäurehaltigen PBI Membranen vor Bestrahlung mit Elektronen

Beispiel	Dicken- zunahme [%]	Flächen- zunahme [%]
20	139	130
21	139	130
22	145	130
23	138	150

10

An diesen Proben wurden die mechanischen Eigenschaften mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7a zusammengefasst.

Tabelle 7a

Beispiel	Bestrahlungsdosis [kGy]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]	E-Modul [MPa]	HU [MPa]	Cr [%]
20	33	9,5	370	9	5,5
21	66	3,7	70	3,9	6,1
22	99	2	1880	39,2	7,1
23	200	1	139	8,3	7,3

15

Zur Bestimmung des Gehaltes an auswaschbarer Säure werden die bestrahlten Membranen in einem ersten Schritt bei Raumtemperatur in Wasser gegeben, während 10 Minuten gerührt und die freigesetzte Säure nach Entnahme der Membran mittels Titration aus dem Verbrauch mit 0,1 molarer Natronlauge bis zum zweiten Titrationspunkt bestimmt. In einem zweiten Schritt wird die Membranprobe in einem Becherglas mit kochendem Wasser während 30 Minuten behandelt. Die so freigesetzte Säure wird wieder mittels Titration aus dem Verbrauch mit 0,1 molarer Natronlauge bis zum zweiten Titrationspunkt bestimmt. In einem dritten Schritt wird die so vorbehandelte Membran nochmals während 30 Minuten mit kochendem

20

Wasser behandelt und die so freigesetzte Säure wird wieder mittels Titration bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7b dargelegt.

Wird diese Prozedur mit einer unbestrahlten Membran aus Beispiel 10 bis 14 durchgeführt, so beträgt der Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge bis zum zweiten Endpunkt beim ersten Schritt 28 - 36 ml, beim zweiten Schritt weniger als 2 ml und im dritten Schritt weniger als 0,2 ml.

Tabelle 7b

Beispiel	Bestrahlungsdosis [kGy]	V(0,1 M NaOH) nach 1. Schritt [ml]	V(0,1 M NaOH) nach 2. Schritt [ml]	V(0,1 M NaOH) nach 3. Schritt [ml]
20	33	16,1	0,04	0
21	66	15,0	0,09	0,04
22	99	11,2	0,3	0,08
23	200	6,8	0,5	0,3

Beispiel 24:

Eine Membran-Elektroden-Einheit wird hergestellt durch Verpressen einer Membran aus Beispiel 11 und 2 Elektroden mit einem Pt-Gehalt von 1 mg/cm² an der Anode und 2 mg/cm² an der Kathode. Zum Verpressen wird eine Temperatur von 140°C, eine Presszeit von 30s und ein Druck von 4 N/mm² gewählt. Eine so hergestellte MEA mit einer aktiven Fläche von 10 cm² wird in einer Einzelzelle bei 160°C ohne Befeuchtung betrieben. Nach 16h Betrieb einem Wasserstofffluss von 5,7 l/h und einem Luftstrom von 22,5 l/h ergeben sich folgende Leistungsdaten bei einem Absolutdruck p_a von 1 bar und 2 bar.

Tabelle 9: Leistungsdaten einer MEA gemäss Beispiel 23

p _a [bar]	I [A/cm ²]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
1	U [mV]	855	731	682	644	612	582	552	522	487	451	408	351
2	U [mV]	890	770	726	695	668	644	620	596	570	543	514	480

Beispiel 25:

Eine Membran-Elektroden-Einheit wird hergestellt durch Verpressen einer mit 66 kGy bestrahlten Membran aus Beispiel 21 und 2 Elektroden mit einem Pt/Ru-Gehalt von 1,5 mg/cm² an der Anode und 4 mg/cm² Pt-schwarz an der Kathode. Zum Verpressen wird eine Temperatur von 120°C, eine Presszeit von 30s und eine Kraft von 5 kN gewählt. Eine so hergestellte MEA mit einer aktiven Fläche von 30 cm² wird

zunächst bei 90°C mit 0,5 molarer Methanollösung und einem Fluss von 20 ml/min während 16h auf Ruhepotential gehalten. Der Methanol-Crossover wird mittels eines CO₂-Sensors am Ausgang der Kathode gemessen. Der Methanol-Crossover beträgt 70 mA/cm² im Vergleich mit 100 mA/cm² einer identischen Zelle enthaltend eine Nafion117-Membran. Der Zellwiderstand beträgt 355 mOhm*cm² im Vergleich mit 144 mOhm*cm² einer identischen Zelle enthaltend eine Nafion117-Membran. Das Ruhepotential beträgt 780 mV im Vergleich mit 730 mV mit 100 mA/cm² einer identischen Zelle enthaltend eine Nafion117-Membran. Anschliessend erhält man mit dieser Direkt-Methanol-Zelle folgende Leistungsdaten.

Tabelle: Leistungsdaten in einer Direkt-Methanol-Zelle bei 90°C mit 0,5 M MeOH.

p _a [bar]	I [A/cm ²]	0	0,02	0,06	0,08	0,1	0,2	0,3	0,4
3	U [V]	0,78	0,65	0,595	0,56	0,53	0,45	0,39	0,28

Beispiel 26:

Eine Membran-Elektroden-Einheit wird hergestellt durch Verpressen einer Membran aus Beispiel 11 und 2 Elektroden mit einem Pt-Gehalt von 1 mg/cm² an der Anode und 2 mg/cm² an der Kathode. Zum Verpressen wird eine Temperatur von 140°C, eine Presszeit von 30s und ein Druck von 4 N/mm² gewählt. Die aktive Fläche beträgt 30 cm². Eine so hergestellte MEA wird dann mit Elektronenbestrahlung und einer Bestrahlungsdosis von 99 kGy behandelt. Eine so hergestellte MEA mit einer aktiven Fläche von 30 cm² wird zunächst bei 90°C mit 0,5 molarer Methanollösung und einem Fluss von 20 ml/min während 16h auf Ruhepotential gehalten. Der Methanol-Crossover wird mittels eines CO₂-Sensors am Ausgang der Kathode gemessen. Der Methanol-Crossover beträgt 9 mA/cm². Der Zellwiderstand beträgt 944 mOhm*cm². Das Ruhepotential beträgt 750 mV. Nach 1 stündigem Betrieb bei 0,2 A/cm² mit einer 0,5 M MeOH Lösung bei 90°C wird die Zelle mit einer 10 M MeOH Lösung betrieben. Beim Betrieb mit 10 M MeOH Lösung bei 90°C und einem Fluss von 20 ml/min beträgt der Methanol-Crossover 90 mA/cm² und das Ruhepotential 610 mV/cm². Nach dem 1 stündigem Betrieb mit 10 M MeOH wird die Zelle wieder mit einer 0,5 M MeOH Lösung betrieben und es werden bezüglich Ruhepotential, Zellwiderstand und Methanol-Crossover identische Werte erzielt wie zu Beginn der Messung.

Beispiel 27:

Eine Folie aus hochmolekularem Polybenzimidazol, die aus einer PBI-DMAc Lösung gemäss DE 10052237.8 und durch Auswahl von geeignetem Polymergranulat

gemäss DE 10129458.1 hergestellt wurde, wird zunächst wie in DE10110752.8 beschrieben bei 45°C während 30 min gewaschen. Anschliessend wird überschüssiges Wasser von der so vorbehandelten PBI Folie mit einem Papiertuch abgetupft. Diese undotierte PBI Folie wird dann in eine Lösung bestehend aus 50g Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Fa. Clariant, 4,463g Bisphenol-A Epoxy-Diacrylat (CN-120 der Firma Sartomer Inc.) und 2 g 1-hydroxycyclohexyl phenyl keton (Irgacure 184 der Firma Ciba-Geigy) während 2h bei 70°C in einer dunklen Kammer eingelegt. Die so gequollene Membran wird zwischen 2 Papiertücher gelegt und 10 mal mit einem 250 g schweren Zylinder abgerollt.

Der Film wird anschliessend zwischen 2 transparente Folien aus orientiertem Polypropylen gelegt und überschüssige Luft durch mehrmaliges Abrollen wie oben beschrieben entfernt. Dieses Laminat wird anschliessend in eine Kammer überführt und dort wird jede Seite 1 Minute mit einer 300 W Quecksilberbogenlampe vom Typ H3T7 der Firma General Electric bestrahlt und dieser Prozess wird einmal wiederholt. Der Polypropylen Film wird vorsichtig von der Membran entfernt. Dieser Prozess wird durch leichtes Erhitzen mit einem Heissluftföhn erleichtert. Eine typische Gewichtszunahme nach dieser Behandlung ist 500 wt%.

Patentansprüche

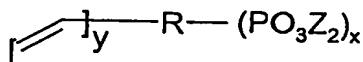
1. Protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- 5 A) Quellen einer Polymerfolie mit einer Vinylhaltigen Phosphonsäure umfassenden Flüssigkeit und
 B) Polymerisation der in Schritt A) eingebrachten Flüssigkeit vorhandenen Vinylhaltigen Phosphonsäure.

10 2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt A) eingesetzte Folie eine Quellung von mindestens 3 % in der Vinylhaltigen Phosphonsäure umfassenden Flüssigkeit aufweist.

15 3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt A) eingesetzten Polymeren um hochtemperaturstabile Polymere, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten, handelt.

20 4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylhaltige Phosphonsäure umfassende Flüssigkeit Verbindungen der Formel



worin

25 R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

30 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

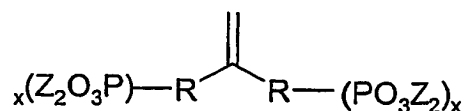
y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel

THIS PAGE BLANK (USPTO)

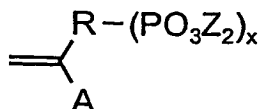
THIS PAGE BLANK (USPTO)

53



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR², CN, CONR²₂, OR² und/oder R² darstellt,

worin R² Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylendioxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, enthält.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylhaltige Phosphonsäure umfassende Flüssigkeit zur Vernetzung befähigte Monomere enthält.
- 5 6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylhaltige Phosphonsäure umfassende Flüssigkeit mindestens eine Substanz enthält, die zur Bildung von Radikalen befähigt ist.
- 10 7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt C) durch Bestrahlung mit IR- bzw. NIR-Licht, UV-Licht, β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erfolgt.
- 15 8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine Eigenleitfähigkeit von mindestens 0,001 S/cm aufweist.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren und zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure enthält.
- 20 10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.
- 25 11. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
- 30 12. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 11 und/oder eine oder mehrere Membranen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/EP 03/02399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 C08K5/5317

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/038937 A1 (MORIMOTO YU ET AL) 8 November 2001 (2001-11-08) page 1, paragraph 2 example 18	1-12
X	US 5 643 968 A (ANDREOLA CHRISTOPHER ET AL) 1 July 1997 (1997-07-01) column 1, line 11 - line 12 column 3, line 24 - line 65 column 4, line 61 - line 65	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

09/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern:

Application No

PCT/EP 03/02399

Patent document - cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2001038937	A1	08-11-2001	JP	2001223015 A	17-08-2001
			EP	1110992 A1	27-06-2001
US 5643968	A	01-07-1997	AU	5957094 A	15-08-1994
			CA	2153973 A1	21-07-1994
			CN	1091678 A	07-09-1994
			EP	0679167 A1	02-11-1995
			JP	8508758 T	17-09-1996
			WO	9416002 A1	21-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen

PCT/EP 03/02399

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J5/22 C08K5/5317

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/038937 A1 (MORIMOTO YU ET AL) 8. November 2001 (2001-11-08) Seite 1, Absatz 2 Beispiel 18	1-12
X	US 5 643 968 A (ANDREOLA CHRISTOPHER ET AL) 1. Juli 1997 (1997-07-01) Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 12 Spalte 3, Zeile 24 - Zeile 65 Spalte 4, Zeile 61 - Zeile 65	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

26. Juni 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

09/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

* Angaben zu Veröffentlichung:

* selben Patentfamilie gehören

Internat

s Aktenzeichen

PCT/EP 03/02399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2001038937	A1	08-11-2001	JP	2001223015 A	17-08-2001
			EP	1110992 A1	27-06-2001
US 5643968	A	01-07-1997	AU	5957094 A	15-08-1994
			CA	2153973 A1	21-07-1994
			CN	1091678 A	07-09-1994
			EP	0679167 A1	02-11-1995
			JP	8508758 T	17-09-1996
			WO	9416002 A1	21-07-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)